

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 6 - 2 5 6 5 2 3

(43) 【公開日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 9 月 1 3 日

(54) 【発明の名称】 遷移金属元素を含むポリシロキサン  
およびそれを用いた光導波路

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08G 77/58 NUM 8319-4J

G02B 1/04 8807-2K

6/00 391 7036-2K

6/12 N 8106-2K

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 2

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 4 0 9 9 2

(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 3 月 2 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 4 2 2 6

【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号

(72) 【発明者】

【氏名】 林田 尚一

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号  
日本電信電話株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication  
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A) ] Jap  
an Unexamined Patent Publication Hei 6 - 256523

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (199  
4) September 13 days

(54) [Title of Invention] IT USED POLYSILOXANE WHICH  
NCLUDES TRANSITION METAL ELEMENT AND THAT  
OPTICAL WAVEGUIDE

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C08G 77/58 NUM 8 31 9-4J

G02B 1/04 8807-2K

6/00 391 7036-2K

6/12 N 8106-2K

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 2

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 40  
992

(22) [Application Date] 1993 (1993) March 2 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004226

[Name] NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP. (NT  
(DB 69-062-6718)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Uchisaiwai-cho 1-1-6

(72) [Inventor]

[Name] Hayashida Shoichi

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Uchisaiwai-cho 1-1-6  
Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-  
6718)

(74) 【代理人】

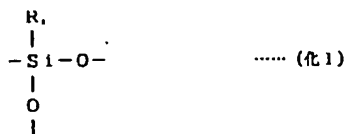
【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 可視光ないし近赤外光域にわたって光の損失が小さく、しかも耐熱性に優れ、非線形光学特性を示す遷移金属元素を分子中に含むポリシロキサンと、それを用いた光導波路部品を提供する。

【構成】 (化1) で示される一般式

【化1】



〔式中、 $R_1$ は $C_nY_{2n+1}$ で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基またはハロゲン化アルキル基、もしくは $C_6Y_5$ で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基を示す。〕で表わされる繰り返し単位と、チタン、クロム、マンガン、鉄およびパラジウムのうちから選択されるいずれか1種の遷移金属元素を分子中に含有してなるポリシロキサン。およびポリシロキサンをコア部材として用いた光導波路部品。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

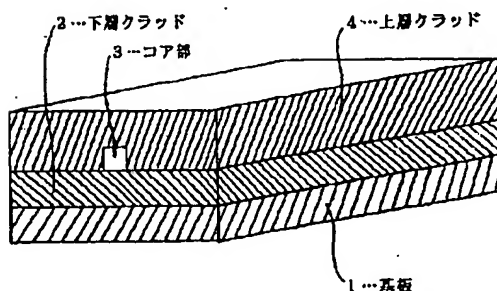
[Objective] It offers polysiloxane which includes transition metal element to which loss of light is small over visible light, or near infrared region furthermore it is superior in the heat resistance, shows nonlinear optics characteristic in molecule and optical waveguide part which uses that.

[Constitution] It is shown with (Chemical formula 1) General formula

[Chemical Formula 1]

(In Formula,  $R_1$  shows phenyl group, deuterated phenyl group or halogenated phenyl group which are displayed with alkyl group, deuterated alkyl group or halogenated alkyl group, or  $C_6Y_5$  which are displayed with  $C_nY_{2n+1}$ .) With containing transition metal element of any 1 kind which is selected from inside the repeat unit and titanium, chromium, manganese and iron and palladium which are displayed in molecule, polysiloxane which becomes. And optical waveguide part which uses polysiloxane as core component.

図 1



【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】下記の（化 1）で示される一般式

【化 1】



【式中、 $\text{R}_1$ は $\text{C}_n\text{Y}_{2n+1}$ （ $\text{Y}$ は水素、重水素またはハロゲン元素、 $n$ は 5 以下の正の整数）で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基またはハロゲン化アルキル基、もしくは $\text{C}_6\text{Y}_5$ （ $\text{Y}$ は水素、重水素またはハロゲン元素）で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基を示す。）で表わされる繰り返し単位と、チタン、クロム、マンガン、鉄およびパラジウム元素のうちから選択されるいずれか 1 種の遷移金属元素を分子中に含有してなることを特徴とするポリシロキサン。

【請求項 2】請求項 1 記載の遷移金属元素を分子中に含有するポリシロキサンを、光導波路のコア部材として用いて構成したことを特徴とする光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光集積回路用導波路などに使用可能なポリシロキサン系光学材料およびそれを用いた光導波路部品に関する。

【0002】

【従来の技術】光学部品や光ファイバの基材としては、光伝送損失が小さく、伝送帯域が広いことから一般に石英ガラスや多成分ガラス等の無機系のものが使用されている。これらの光学媒質中に、半導体微粒子や金属酸化物等のドーパントを含有させることにより、高速光スイッチングや光変調の媒となる非線形光学特性を発現させることが可能であり、これまでに半導体微粒子や金属酸化物をドーパしたガラス等が研究されている。十分な効果を引き出すためには、光部品あるいはファイバに高濃度のドーパントを均一に添加する必要がある。ファイバの場合、ドーパントを含む部分を長くすることにより高濃度化と同じ効果が期待できるが、2 次元的なサイズが

[Claim 1] It is shown with below-mentioned (Chemical formula 1) General Formula

[Chemical Formula 1]

(In Formula,  $\text{R}_1$  shows phenyl group, deuterated phenyl group or halogenated phenyl group which are displayed with alkyl group, deuterated alkyl group or halogenated alkyl group, or  $\text{C}_6\text{Y}_5$  (As for  $\text{Y}$  hydrogen, deuterium or halogen element) which are displayed with  $\text{C}_n\text{Y}_{2n+1}$  (As for  $\text{Y}$  as for hydrogen, deuterium or halogen element and  $n$  positive integer of 5 or less). ) With containing transition metal element of any 1 kind which is selected from inside the repeat unit and titanium, chromium, manganese and iron and palladium element which are displayed in molecule, polysiloxane which designates that it becomes a feature.

[Claim 2] Optical waveguide which designates that it constitute polysiloxane which contains transition metal element which is stated in Claim 1 in molecule, as the core component of optical waveguide using as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards useable polysiloxane-based optical material and optical waveguide part which uses that in waveguide etc for optical integrated circuit.

[0002]

[Prior Art] As substrate of optical component and optical fiber, light transport loss is small, things such as quartz glass and multicomponent glass or other inorganic type is used generally from fact that the transmission band is wide. In optics medium of these, it is possible, to reveal nonlinear optics characteristic which becomes foundation of high speed optical switching and optical modulation by containing the semiconductor microparticle and metal oxide or other dopant, so far semiconductor microparticle and dope is done glass etc which have been researched metal oxide. In order to pull out satisfactory effect, it is necessary to add dopant of the high concentration to uniform in optical component or fiber. In

制限された平面型光導波路の場合に、ドーパントを高濃度かつ均一に添加することは非常に困難が伴う。この問題を解決できる可能性のある方法としては、例えばゾル-ゲル法を挙げることができる（例えば、星野ら、1991年度電子情報通信学会予稿集4-232、D.J. DiGiovanniら、OFC'91WA2）。この方法を応用し、金属アルコキシドや金属塩化物を原料として均質な溶液中で加水分解・重縮合反応を起こさせることにより、ガラス材料の前駆体を得ることができる。この手法によれば、ドーパントを高濃度に、かつ均一に含有する石英膜を作製することはできるが、クラッキングや基板からの剥離が生じ、このため膜厚の大きい石英膜の形成は困難である。ガラス系のほかに、プラスチックを基材とする光学材料も開発されている。これらのプラスチック光学材料は、無機系に比べて加工性が良く、取扱いが容易であるなどの特徴を持つことから注目されている。しかし、これらのプラスチック系光学部品は無機系に比べて内部を伝達する光の減衰度合いが大きい。すなわち、光の損失が大きくなるといふ欠点がある。また、ポリマへのドーパントの導入には、ドーパントのもとになる元素をイオンあるいは有機キレート剤の形にして混入する必要がある、均一性や作製効率が悪いという欠点がある。また、有機系ポリマは一般に耐熱性が低く信頼性に欠けるといふ問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術における問題点を解消するものであって、可視光ないし近赤外光域にわたって光の損失が小さく、しかも耐熱性に優れ、非線形の光学特性を示す遷移金属元素を分子中に含有するポリシロキサンと、それを用いた光導波路部品を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の従来技術における問題点を解決するために鋭意検討・研究を重ねた結果、チタン、クロム、マンガン、鉄またはパラジウム等の遷移金属元素をポリシロキサン分子中に高濃度、かつ均一に含有させることができることを見出し、これにより本発明の目的とする光集積回路用の導波路等に好適に用いられる高性能のポリシロキサン系光学材料

case of fiber, you can expect same effect as making highly concentrated bymaking portion which includes dopant long, but when it is a flat type optical waveguidewhere two-dimensional size is restricted, dopant extraordinary difficulty accompaniesthe fact that it adds to high concentration and uniform. for example sol-gel method can be listed as method which has possibility which cansolve this problem, ( for example Hoshino and others and degree of 1991 Institute of Electronics, Information and Communications Engineers abstracts 4 - 232, D.J.DiGiovanni and others andOFC'91WA2). This method can be applied, precursor of glass material can be acquired bycausing hydrolysis \* condensation polymerization in uniform solution with metal alkoxide and metal chloride as thestarting material. According to this technique, to produce quartz film which at same timeis contained in uniform it is possible dopant to high concentration, butexfoliation from cracking and substrate occurs, because of thisformation of quartz film where flm thickness is large is difficult. To other than glass type, also optical material which designates plastic as the substrate is developed. As for these plastic optical material, fabricability is good in comparison with inorganic type, itis observed from fact that it has or other feature where the handling is easy. But, as for these plastic optical component attenuation extent of light which transmits theinside in comparison with inorganic type is large. There is a deficiency that loss of namely, light becomes large. In addition it is necessary to mix element which becomes cause of the dopant in shape of ion or organic chelate in introduction of the dopant to polymer, there is a deficiency that uniformity and preparation efficiency arebad. In addition, as for organic type polymer there was a problem that heat resistance is lacking generally low in reliability .

## [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] As for object of this invention, being something which cancels problem in Prior Art which description above is done, it is to offer the polysiloxane which contains transition metal element to which loss of light is small over the visible light, or near infrared region furthermore is superior, shows optical property of the nonlinear in heat resistance in molecule and optical waveguide part which uses that.

## [0004]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors of repeating diligent investigation \* research in order to solve the problem in above-mentioned Prior Art as for result, titanium, chromium, manganese, iron or palladium or other transition metal element high concentration, you discovered fact that at same time it can contain in uniform polysiloxane molecule, you knew that high performance polysiloxane-based optical

が得られることを知見した。本発明の第 1 は、遷移金属元素を含むポリシロキサン発明であって、下記の (化 1) で示される一般式

[0005]

[化 1]



[0006] [式中、 $R_1$ は $C_nY_{2n+1}$  ( $Y$ は水素、重水素またはハロゲン元素、 $n$ は 5 以下の正の整数) で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基またはハロゲン化アルキル基、もしくは $C_6Y_5$  ( $Y$ は水素、重水素またはハロゲン元素) で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基を示す。] で表わされる繰り返し単位と、チタン、クロム、マンガン、鉄およびパラジウム元素のうちから選択されるいずれか 1 種の遷移金属元素を分子中に含有するポリシロキサンである。本発明の第 2 は、光導波路部品に関する発明であって、上記第 1 の発明の遷移金属元素を含むポリシロキサンを、光導波路のコア部材として用いた光導波路部品である。本発明者らは先に、(化 1) の一般式で表わされる繰り返し単位を有するポリマが屈折率制御が容易で、しかも耐熱性に優れ、また吸湿に伴う OH 振動吸収の影響の少ないものであり、プラスチック光導波路として優れていることを見出した (特開平 3-188402 号公報および特開平 4-157402 号公報)。本発明は、上記本発明者らの先願の発明と同様に遷移金属元素を高濃度、かつ均一に含有するポリマを得ることができ、これを用いて光スイッチングや光変調を行うことのできる光導波路部品とすることを基本とするものである。すなわち、上記先願の方法では、遷移金属元素やその有機キレートをプラスチックに混入して用いるのに対し、本発明においては遷移金属元素やその有機キレートを化学結合によりポリマ中に取り込んでいるものであり高濃度化や均一性の点において優れている。また、このプラスチック光導波路を基板上に形成する場合に、基板はシリコン基板、ガラス基板、金属板、セラミック板またはプラスチック板のように硬い基板ばかりでなく、プラスチックフィルムなどのフレキシブルなものを使用することも可能である。本発明のポリマは、下記の (化 2) で示される一般式

material which is used for ideal for the waveguide etc for optical integrated circuit which is made object of this invention because of this is acquired. 1st of this invention being an invention of polysiloxane which includes the transition metal element, is shown with below-mentioned (Chemical formula 1) General Formula

[0005]

[Chemical Formula 1]

[0006] (In Formula,  $R_1$  shows phenyl group, deuterated phenyl group or halogenated phenyl group which are displayed with alkyl group, deuterated alkyl group or halogenated alkyl group, or  $C_6Y_5$  (As for  $Y$  hydrogen, deuterium or halogen element) which are displayed with  $C_nY_{2n+1}$  (As for  $Y$  as for hydrogen, deuterium or halogen element and  $n$  positive integer of 5 or less). ) With it is a polysiloxane which contains transition metal element of any 1 kind which is selected from inside repeat unit and titanium, chromium, manganese and the iron and palladium element which are displayed in molecule. 2nd of this invention being an invention regarding optical waveguide part, is the optical waveguide part which it uses polysiloxane which includes transition metal element of above-mentioned first invention, as core component of optical waveguide. these inventors first polymer which possesses repeat unit which is displayed with General Formula o (Chemical formula 1) refractive index control being easy, furthermore was superior in heat resistance, it was something whose influence of OH vibration absorption which in addition accompanies absorbed moisture is little, discovered fact that it is superior as plastic optical waveguide, ( Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 188402 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 157402 disclosure ). this invention in same way as invention of prior application of the above-mentioned these inventors transition metal element high concentration, be able to acquire the polymer which at same time is contained in uniform, it is something which designates that it makes optical waveguide part which can do the optical switching and optical modulation making use of this as basis. With method of namely, above-mentioned prior application, mixing transition metal element and organic chelate to plastic, regarding to this invention in order to use vis-a-vis, it is something which takes in transition metal element and organic chelate in the polymer with chemical bond and it is superior at point of making highly concentrated and uniformity. In addition, when this plastic optical waveguide is formed on

substrate, substrate thesilicon substrate , glass substrate , metal sheet , ceramic sheet or plastic sheet like not only ahard substrate, using plastic film or other flexible ones is possible. polymer of this invention is shown with below-mentioned (Chemical formula 2) General Formula

【0007】

【化2】



【0008】〔式中、Xはハロゲン元素またはアルコキシ基、R<sub>1</sub>はC<sub>n</sub>Y<sub>2n+1</sub>（Yは水素、重水素またはハロゲン元素、nは5以下の正の整数）で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基またはハロゲン化アルキル基、もしくは、C<sub>6</sub>Y<sub>5</sub>（Yは水素、重水素またはハロゲン元素）で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基を示す。〕で表わされる化合物と、チタン、クロム、マンガン、鉄またはパラジウム等の遷移金属ハロゲン化物等を反応させて得ることができる。また、（化2）で表わされる化合物や、遷移金属ハロゲン化物とアルコールとを反応させて得られる各種のアルコキシドの重合体や、ハロゲン化物とアルコキシドの縮重合によってもポリマを得ることができる。なお、nが6以上の場合はポリマのガラス転移温度が低下して取扱い上の問題が生じるため、nは5以下が望ましい。本発明におけるポリマの製造法は、一般のポリシロキサンなどの加水分解物をトルエン、キシレン等の有機溶媒に溶解し、水酸化カリウム等の触媒の存在下で重合を行わせるものである。また、ポリマの分子量は膜を形成したときのクラッキングを避けるため1万以上が望ましい。本発明による光導波路は、基板上への下層クラッドの形成、コア部の形成、上層クラッドの形成の3工程を経て製造される。以下、順を追って本発明の光導波路の作製方法を具体的に説明する。下層クラッドを形成するための基板としては、平滑な表面を有するものであればよく、特に材質を限定するものではないが、例えば、シリコンウェハ、石英ガラス、多成分ガラス、プラスチック板、プラスチックフィルム、セラミックス、金属板、鋳物、もしくは、これらの材質を組み合わせたものを適宜用いることができる。基板上に形成するクラッド用材料としては、コア部に適用する本発明のポリシロキサンと比較して低屈折率であれば特に材質を限定するものではないが、例えば、ポリフェニルシルセスキオキサン、重水素化ポリフェニルシルセスキオキサンなどを用いることができる。基板の上のクラッド層は、例えば、上記のクラ

[0007]

[Chemical Formula 2]

[0008] (In Formula, as for X as for halogen element or alkoxy group and the R<sub>1</sub> phenyl group , deuteration phenyl group or halogenated phenyl group which are displayed with thealkyl group , deuteration alkyl group or halogenated alkyl group , or C<sub>6</sub> Y<sub>5</sub> (As for Y hydrogen , deuterium or halogen element ) which are displayedwith C<sub>n</sub>Y<sub>2n+1</sub> (As for Y as for hydrogen , deuterium or halogen element and n positive integer of 5 or less) are shown. ) With compound and titanium , chromium , manganese , reacting, it canacquire iron or palladium or other transition metal halide etc which is displayed. In addition, it can acquire polymer compound and transition metal halide and thealcohol which are displayed with (Chemical formula 2) reacting, with condensation polymerization ofthe polymer and halide and alkoxide of various alkoxide which areacquired. Furthermore , when n is 6 or more, glass transition temperature of thepolymer decreasing, because problem on handling occurs, n the5 or less is desirable. production method of polymer in this invention, it is similar to production method of thegeneral polysiloxane, it is something which halide and alkoxide or other hydrolysate melts inthe toluene and xylene or other organic solvent, polymerizes under existing of potassium hydroxide or other catalyst. In addition, as for molecular weight of polymer when forming film, inorder to avoid cracking, 1 0,000 or greater is desirable. optical waveguide due to this invention is produced, passing by 3 step offormation of bottom layer cladding to on substrate, formation of core andformation of top layer cladding. Below , chasing order, yo explain preparation method of optical waveguide ofthe this invention concretely. It is not something if it should have been something which possessethe smooth surface as substrate in order to form bottom layer cladding, especially material limits. Combination for example silicon wafer , quartz glass , multicomponent glass , plastic sheet , plastic film ,the ceramic metal sheet , mineral , or these material can be usedappropriately. If it is a low index of refraction by comparison with polysiloxane of this invention which isapplied

ッド用ポリシロキサンを含む溶液を基板上にスピンコートしたのち乾燥するか、あるいは上記溶液中に基板を浸漬したのち乾燥することにより形成することができる。すなわち、本発明において下層クラッドの形成方法については、特に限定するものではない。基板上に形成する下層クラッドは、単一組成であっても、複数のポリシロキサンの混合組成物でもよい。また、複数のポリシロキサンを積層したものであってもよい。上述の手法によって形成された下層クラッド上に、コア層を形成する。本発明のポリシロキサンを用いたコア層の形成は、下層クラッドの場合と同様に、スピンコートや溶液中への浸漬により行うことができる。また、コア層の組成は、単一でも複数のポリシロキサンの混合組成であってもよい。このようにして形成されたコア層は、従来のフォトリソグラフィやドライエッチング技術を用いて所望のパターン状に加工され、光を導波するコア部が形成される。これらの上に形成する上層クラッド用材料としては、上述のコア部に用いた本発明のポリシロキサンと比較して低屈折率であればよく、特に材質を限定するものではないが、下層と同じクラッド層を使うことが望ましい。上層クラッドは、例えば、上記のポリシロキサンを含む溶液を基板上にスピンコートしたのち乾燥するか、あるいは上記溶液中に基板を浸漬したのち乾燥するか、上記の下層クラッドを形成したときと同様の手法で形成することができる。すなわち、本発明において上層クラッドの形成方法は、特に限定するものではない。なお、形成される上層クラッドは、単一組成でも、複数のポリシロキサンの混合物であってもよく、また複数のポリシロキサンを積層したものであってもよい。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げ、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〈ポリマ製造例 1〉内容約100mlのフラスコにフェニルトリクロロシラン10g、四塩化チタン(IV)50mg、水酸化カリウム100mg、トルエン15mlを入れ、16時間還流した。この溶液を500mlの水に少量ずつ滴下したのち、200mlのトルエンを加え、水層が中性となるまで十分に水洗を行った。トルエン

to core as material for cladding which is formed on the substrate, it is not something which limits especially material. for example polyphenyl silsesquioxane and deuteration polyphenyl silsesquioxane etc can be used. cladding layer on substrate spin coating after doing, can dry solution which includes polysiloxane for for example above-mentioned cladding on substrate, or can form after soaking substrate in above-mentioned solution, by drying. Regarding to namely, this invention, it is not something which especially it limits concerning formation method of bottom layer cladding. bottom layer cladding which is formed on substrate, being a single composition, is good even with mixture of polysiloxane of multiple. In addition, it is possible to be something which laminates polysiloxane of multiple. On bottom layer cladding which was formed by above-mentioned technique, core layer is formed. Can form core layer which uses polysiloxane of this invention, in same way as case of bottom layer cladding, to do with dipping to in spin coating and the solution. In addition, composition of core layer may be mixed composition of polysiloxane of the multiple even with single. core layer which was formed in this way is processed in desired patterned state making use of conventional photolithography and dry etching technology, wave conduction is done core which is formed light. It is not something if it should have been a low index of refraction by comparison with the polysiloxane of this invention which is used for above-mentioned core as the material for top layer cladding which is formed on these, especially material limits. As bottom layer it is desirable to use same cladding layer. top layer cladding spin coating after doing, can dry solution which includes the for example above-mentioned polysiloxane on substrate, or after soaking substrate in above-mentioned solution, can dry, or when forming the above-mentioned bottom layer cladding, can form with technique which is similar. Regarding to namely, this invention formation method of top layer cladding is not something which especially is limited. Furthermore, top layer cladding which is formed, even in may be the blend of polysiloxane of multiple, to be something which in addition laminates polysiloxane of multiple is possible. INDEX 164 TRANSLATED AS: single composition...

[0009]

[Working Example(s)] Below, you list Working Example of this invention, furthermore explain concretely, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

[Polymer production Example 1] You inserted phenyl trichloro silane 10g, titanium tetrachloride (IV) 50 mg, potassium hydroxide 100 mg and toluene 15 ml in the flask of content approximately 100 ml, 16 hours circulation did. Until water layer becomes neutral, this solution after at a time the trace dripping to water of 500 ml, including toluene of the 200 ml,

層を分取・濃縮して水酸化カリウム 10 mg を加え 24 時間還流した。得られた溶液をメタノールに注ぎ込むことにより再沈した。得られたポリマの重量平均分子量  $M_w$  および分散  $M_w/M_n$  ( $M_n$  は数平均分子量) は、それぞれ 23000 および 1.3 であった。また、このポリマは高い耐熱性を示し、300°C で 1 時間加熱しても重量変化が全く認められなかった。

【0010】〈ポリマ製造例 2～6〉原料の金属化合物を塩化クロム(III) 六水和物、塩化マンガン(II) 四水和物、塩化第一鉄(II) 四水和物、塩化第二鉄(III) 六水和物、塩化パラジウム(II) とした以外は、ポリマ製造例 1 と同様にしてポリマを得た。得られたポリマの物性値は、ポリマ製造例 1 とほぼ同様であった。結果をまとめて表 1 に示す。

【0011】〈ポリマ製造例 7～12〉原料のモノマを重水素化フェニルトリクロロシラン  $d-5$  とした以外は、ポリマ製造例 1～6 と同様にして重水素化ポリマを得た。得られたポリマの物性値はポリマ製造例 1～6 とほぼ同様であった。結果をまとめて表 1 に示す。

【0012】

water wash was done in satisfactory. fraction collection \* concentrating toluene layer, 24 hours circulation it did including the potassium hydroxide 10 mg. reprecipitation it did by pouring solution which is acquired into the methanol. weight average molecular weight  $M_w$  and dispersed  $M_w/M_n$  (for  $M_n$  number average molecular weight) of polymer which is acquired were respective 23000 and 1.3. In addition, this polymer it showed high heat resistance, 1 hour heated with 300°C and could not recognize weight change completely.

[0010] [Polymer production Example 2 to 6] Metal compound of starting material other than making chromium(III) chloride hexahydrate, manganese(II) chloride tetrahydrate, the ferrous chloride(II) tetrahydrate, ferric chloride(III) hexahydrate and palladium(II) chloride, polymer was acquired to similar to the polymer production Example 1. property value of polymer which is acquired was almost similar to polymer production Example 1. Collecting result, it shows in Table 1.

[0011] [Polymer production example 7 to 12] Other than designating monomer of starting material as deuterated phenyl trichlorosilane  $d-5$ , deuterated polymer was acquired to similar to polymer production Examples 1 to 6. property value of polymer which is acquired was almost similar to polymer production Examples 1 to 6. Collecting result, it shows in Table 1.

[0012]



【表 1】

[Table 1]

表 1

ポリマ製造例	モノマ	仕込量 (g)	金属化合物	仕込量 (mg)	分子量 (万)	分散	金属含量 (wt%)	重量減少量 (注1)
1	フェニルトリクロルシラン	10	TiCl <sub>4</sub>	50	2.4	1.5	0.18	なし
2	フェニルトリクロルシラン	10	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60	2.3	1.3	0.17	なし
3	フェニルトリクロルシラン	10	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	45	4.8	2.5	0.11	なし
4	フェニルトリクロルシラン	10	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	45	4.5	2.5	0.13	なし
5	フェニルトリクロルシラン	10	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60	4.2	2.2	0.13	なし
6	フェニルトリクロルシラン	10	PdCl <sub>2</sub>	20	3.9	1.9	0.18	なし
7	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	TiCl <sub>4</sub>	50	2.8	1.8	0.16	なし
8	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60	3.6	1.9	0.18	なし
9	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	45	3.9	2.2	0.17	なし
10	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	45	4.1	1.9	0.15	なし
11	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60	4.5	2.9	0.15	なし
12	重水素化フェニルトリクロルシラン	10	PdCl <sub>2</sub>	20	4.2	2.8	0.14	なし
備考	(注1) 300℃で1時間加熱							

【0013】〈実施例 1〉ポリマ製造例1で得たポリマをコア成分、ポリフェニルシルセスキオキサンをクラッド成分とする光導波路を作製した。上記の2種のポリマを、それぞれメチルイソブチルケトンに溶解した。まずクラッド成分ポリマを、シリコン基板上に約15 μmの厚さに塗布した。乾燥、ベーク処理を行った後、クラッド成分ポリマ上に、コア成分ポリマを約8 μmの厚さに塗布した。次に、フォトリソグラフィー、ドライエッチングによりコア成分ポリマを長さ50 mm、幅8 μm、高さ8 μmの直線矩形パターンに加工した。加工後、クラッド成分をコア成分ポリマ上に塗布し光導波路を得た。この光導波路の一端から1.9 μmのレーザ光を入射させたところ、もう一方の端面から0.63 μmの光の出射を確認した。また、-20℃~150℃の熱サイ

[0013] [Working Example 1] Polymer which is acquired with polymer production Example 1 optical waveguide which designates the core component and polyphenyl silsesquioxane as cladding component was produced. polymer of above-mentioned 2 kinds, was melted in methyl isobutyl ketone respectively. First cladding component polymer, was applied to thickness of approximately 15 μm on the silicon substrate. After drying and baking, on cladding component polymer, core component polymer was applied to the thickness of approximately 8 μm. Next, core component polymer was processed in straight line rectangular pattern of length 50 mm, width 8 μm and the height 8 μm with photolithography and dry etching. After processing, cladding component was applied on core component polymer and optical waveguide

クル試験を10回行った後も、上記の光導波路特性には何ら変化がなかった。

【0014】〈実施例 2～6〉ポリマ製造例2～6で得たポリマをコア成分とした以外は、実施例1と同様にして光導波路を作製し、実施例1と同様の非線形光学特性と耐熱性があることを確認した。その結果を表2にまとめて示す。

【0015】〈実施例 7～12〉ポリマ製造例7～12で得たポリマをコア成分とし、重水素化ポリフェニルシルセスキオキサンをクラッド成分とする光導波路を、実施例1と同様にして作製した。非線形光学特性および耐熱性の評価を行い、実施例1～6と同様の結果を得た。その結果を表2にまとめて示す。

【0016】

was acquired. From one end of this optical waveguide when incidence it does laser light of the 1.9  $\mu$ m, radiation of light of 0.63  $\mu$ m was verified from edge surface of the other. In addition, 10 times after doing heat cycle test of -20 °C to 150 °C, there was not what change in above-mentioned optical waveguide characteristic.

[0014] [Working Example 2 to 6] Other than designating polymer which is acquired with polymer production Example 2 to 6 as the core component, it produced optical waveguide to similar to Working Example 1, it verified that it is nonlinear optics characteristic and heat resistance which are similar to Working Example 1. Collecting result to Table 2, it shows.

[0015] [Working Example 7 to 12] It designated polymer which is acquired with polymer production example 7 to 12 as core component, it produced optical waveguide which designates deuterated polyphenyl silsesquioxane as the cladding component, in same way as Working Example 1. You appraised nonlinear optics characteristic and heat resistance, you acquired result which is similar to Working Example 1 to 6. Collecting result to Table 2, it shows.

[0016]

【表 2】

[Table 2]

表 2

実施例	クラッド材	コア材	非線形光学特性	耐熱性 (注 2)
1	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 1 のポリマ	小	○
2	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 2 のポリマ	小	◎
3	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 3 のポリマ	大	◎
4	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 4 のポリマ	小	○
5	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 5 のポリマ	大	◎
6	ポリフェニルシルセスキ オキサン	製造例 6 のポリマ	大	◎
7	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 7 のポリマ	小	◎
8	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 8 のポリマ	小	◎
9	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 9 のポリマ	大	◎
10	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 10 のポリマ	小	◎
11	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 11 のポリマ	大	◎
12	重水素化ポリフェニル シルセスキオキサン	製造例 12 のポリマ	大	◎
備考	(注 2) ◎: 特性変化なし、○: 特性変化 0.1% 以内			

## 【0017】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明の遷移金属元素を含むポリシロキサン系の高分子材料は、非線形光学特性と耐熱性を兼ね備えているため、これらの光学材料を用いることにより、高速光スイッチングや光変調に必要な能動型回路要素・光部品を作製することができ、応用範囲の広い光システムを構成することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例で作製した光導波路の構成を示す模式図。

## [0017]

[Effects of the Invention] As though above you explained in detail, as for polymeric material of polysiloxane-based which includes transition metal element of this invention, because nonlinear optics characteristic and heat resistance are held, it is possible to produce active type circuit element \* optical component which is necessary for high speed optical switching and optical modulation by using these optical material, it becomes possible to form optical system where application range is wide.

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

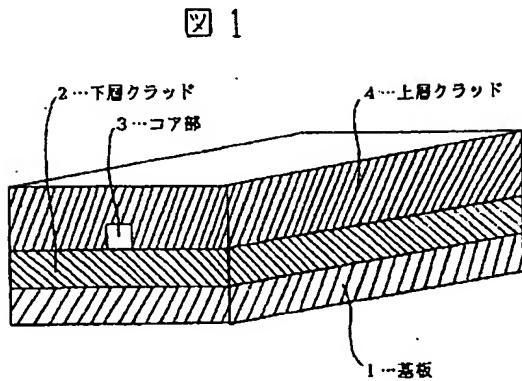
[Figure 1] Schematic diagram which shows constitution of optical waveguide which is produced with Working Example of this invention.

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…下層クラッド
- 3…コア部
- 4…上層クラッド

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1... substrate
- 2... bottom layer cladding
- 3... core
- 4... top layer cladding



【図 1】

[Figure 1]